

## ゲル内の拡散質濃度分布と 拡散係数の濃度依存性の測定

古賀 満 男\* 佐藤秀左エ門\*

Concentration Profiles of Diffusant in a Gel  
and Concentration-dependent Diffusion Coefficient

Mitsuo KOGA\* and Shuzaemon SATOH\*

(Received Feb. 9, 1989)

Zinc chloride contained in an agar-agar gel was leached using flowing water. After prescribed time intervals the gel was sliced to thin films and then submitted to atomic absorption spectrometry to determine profiles of residual zinc concentration. The profiles were analyzed numerically and the concentration dependency of diffusion coefficient was approximated by linear function. Calculated concentration profiles were examined and a significant suitability for the experimental results was obtained.

### 1. 緒 言

プラスチック等の固相中の拡散係数は、気相中あるいは液相中のそれに比較して著しく小さいため、一般に拡散質の濃度こう配が極めて大きい。従って拡散質の濃度分布を実測するための固体試料の厚さは極めて薄いことが必要で、その薄片から十分検出できる拡散質の量を確保するためには試料の断面積が大きくなければならず、プラスチック程度の硬度のものでは実験的に不可能に近い。

従来、著者らは諸種プラスチック中に存在する微量の可溶性物質が、それに接する液によって抽出される現象の解明を目的とする実験的研究を継続して行ってきたが、以上のような理由で物質の拡散挙動を詳しく知ることを断念せざるを得なかった。

著者らはこの研究の一部として、これらの情報を多少でも得ることを目的として、寒天ゲルに拡散質として微量の塩化亜鉛を溶解し、これを水によって抽出した後、寒天を多数の薄片に切断し、それぞれに残存する塩化亜鉛量を原子吸光法によって実測した。その結果から得られた亜鉛濃度分

---

\* 工業化学科

布曲線を解析して、その拡散係数の濃度依存性を求めることができた。次にその測定並びに解析方法と結果について報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の作成

試料の作成にはイオン交換水（温度約70～80℃）に寒天1.8g/100mlを加え加熱溶解後その中にZnCl<sub>2</sub>を所定量溶解したものを内径約1.75cm長さ約30cmのガラス円筒内（図1(a)）に流し込む。

その際端面がおう面になるため固化後（図1(b)）この部分を切除して平坦にした（図1(c)）。

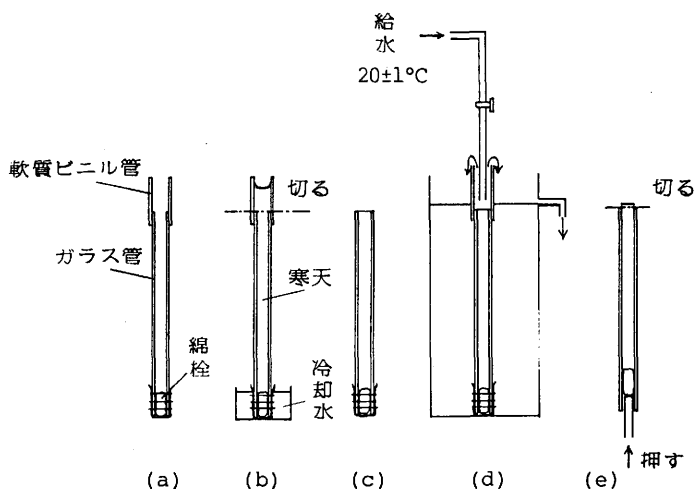


図1 実験方法

### 2.2 試料浸漬と採取測定

図1(d)のような実験装置を作成し水温20±1℃に調整し試料表面に触れる水中の亜鉛濃度を無限希釈の状態にして抽出を行った。所定時間経過の後、試料を取り出し直ちに図1(e)のように試料表面の反対側を押すことによりガラス円筒より約1mmずつ押し出し、鋭利なナイフで試料片として切り取った。その重量を測定した後、これを水10mlに加熱溶解し亜鉛濃度を原子吸光測定装置で測定した。

### 2.3 原子吸光標準液と寒天溶液の粘度差の影響

一般に寒天溶液は非ニュートン粘性を示すと考えられ、測定時のずり応力条件を任意に設定できない粘度計による測定結果を、単なる水溶液のそれと比較しても無意味である。

このことを考慮して、原子吸光計で実際の測定時と同一の条件で両者の吸込流量を測定して、流量と温度の関係は図2に示す結果を得た。このことに基づいて、亜鉛標準液と寒天含有既知濃度亜鉛溶液の

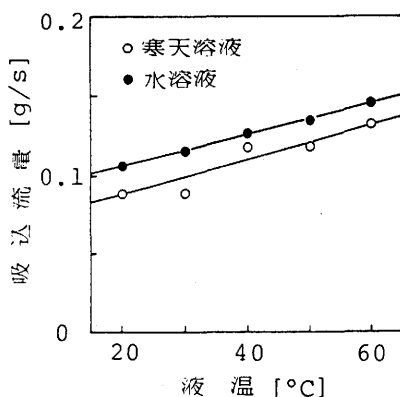


図2 水及び寒天溶液の原子吸光計への吸込流量の比較

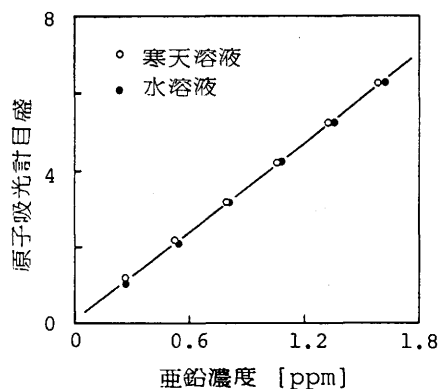


図3 原子吸光検量線に及ぼす試料液粘度の影響

温度をそれぞれ20～30℃、50～60℃に調整して測定した結果は、図3に示すとおり十分な一致を得た。

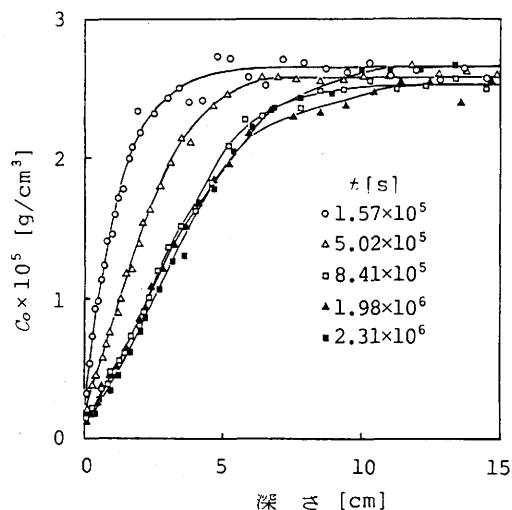


図4 試料中の亜鉛濃度分布

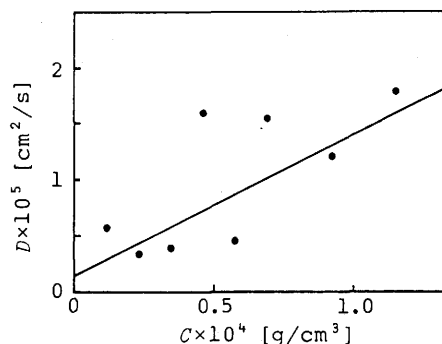


図5 亜鉛の濃度と拡散係数の関係

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 濃度分布曲線

前に述べた方法で得られた亜鉛濃度分布の一例は図4に示すとおりである。端面近傍では濃度こう配が急なため深さ1mmごとに、又深部では数mmごとの間隔で試料を採取して亜鉛の定量を行った。

#### 3.2 拡散係数の濃度依存性の式の係数決定

拡散係数一定の場合、半無限体中の濃度分布曲線

$$C = C_0 \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (1)$$

と実験曲線の間濃度域の重ね合わせを行い、前者の無次元距離  $x/\sqrt{Dt}$  と後者の  $x/\sqrt{t}$  を等置して  $D$  の値を求めた。その結果を図5に示す。これを直線近似して式(2)に当てはめ

$$D = D_0 (1 + aC) \quad (2)$$

$$D_0 = 1.386 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}, \quad a = 9.04 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g} \quad \text{を得た。}$$

#### 3.3 拡散係数の濃度依存性を考慮した濃度分布曲線の作成

拡散係数が濃度の関数である場合

$$D = D_0 g(C) \quad (3)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2}{\partial x^2} [g(C) dC] \quad (4)$$

差分化して

$$C_{x,t+\Delta t} = C_{x,t} + K [f(C_{x+\Delta x,t}) - 2f(C_{x,t}) + f(C_{x-\Delta t})] \quad (5)$$

ここで

$$K = \frac{D_0 \Delta t}{(\Delta x)^2} < 0.3 \quad (6)$$

$$f(C) = \int g(C) dC = \int_0^{C_{max}} (9.04 \times 10^4 C + 1) dC \quad (7)$$

この式をもとに差分法で図6の曲線を求め、縦軸を無次元化して実験値との重ね合わせを試みた。この計算の流れを図7に、重ね合わせた結果の若干の例を図8にそれぞれ示す。

横軸の2種類の目盛りは、それぞれ上が実験曲線、下が計算曲線に対応している。係数Kの値はおおのの垂鉛仕込濃度の場合について差分解が発散しない条件を試行的に求め、 $K=0.02$ を用いた。

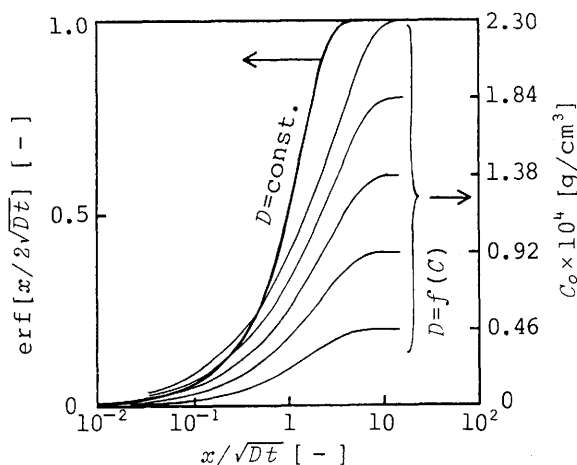


図6 濃度分布の計算曲線

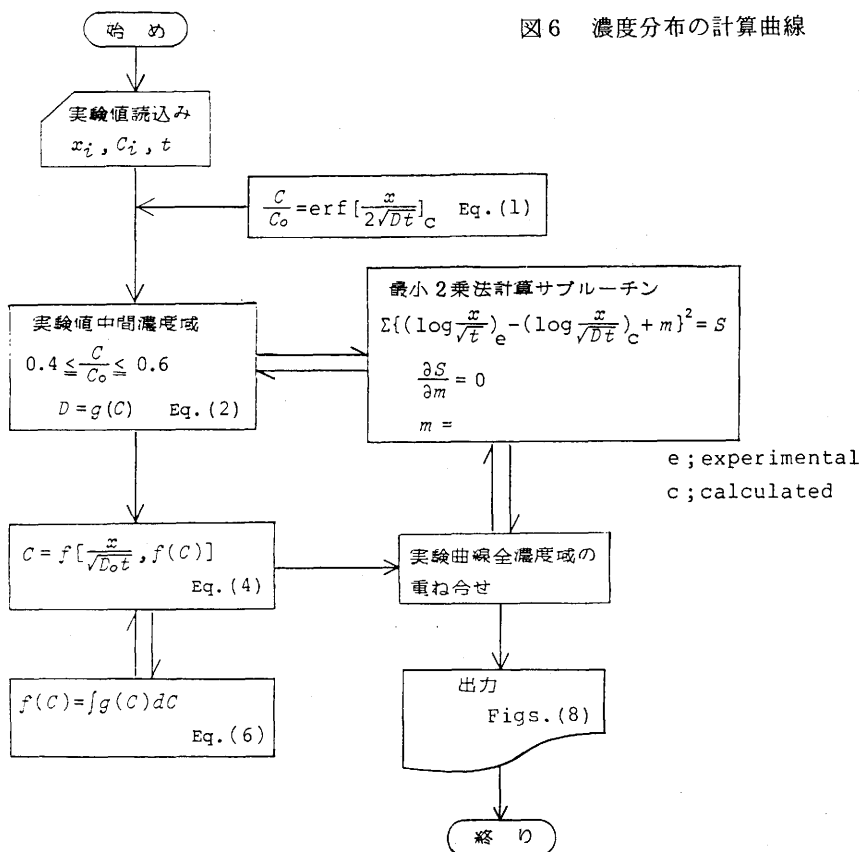


図7 計算フローチャート

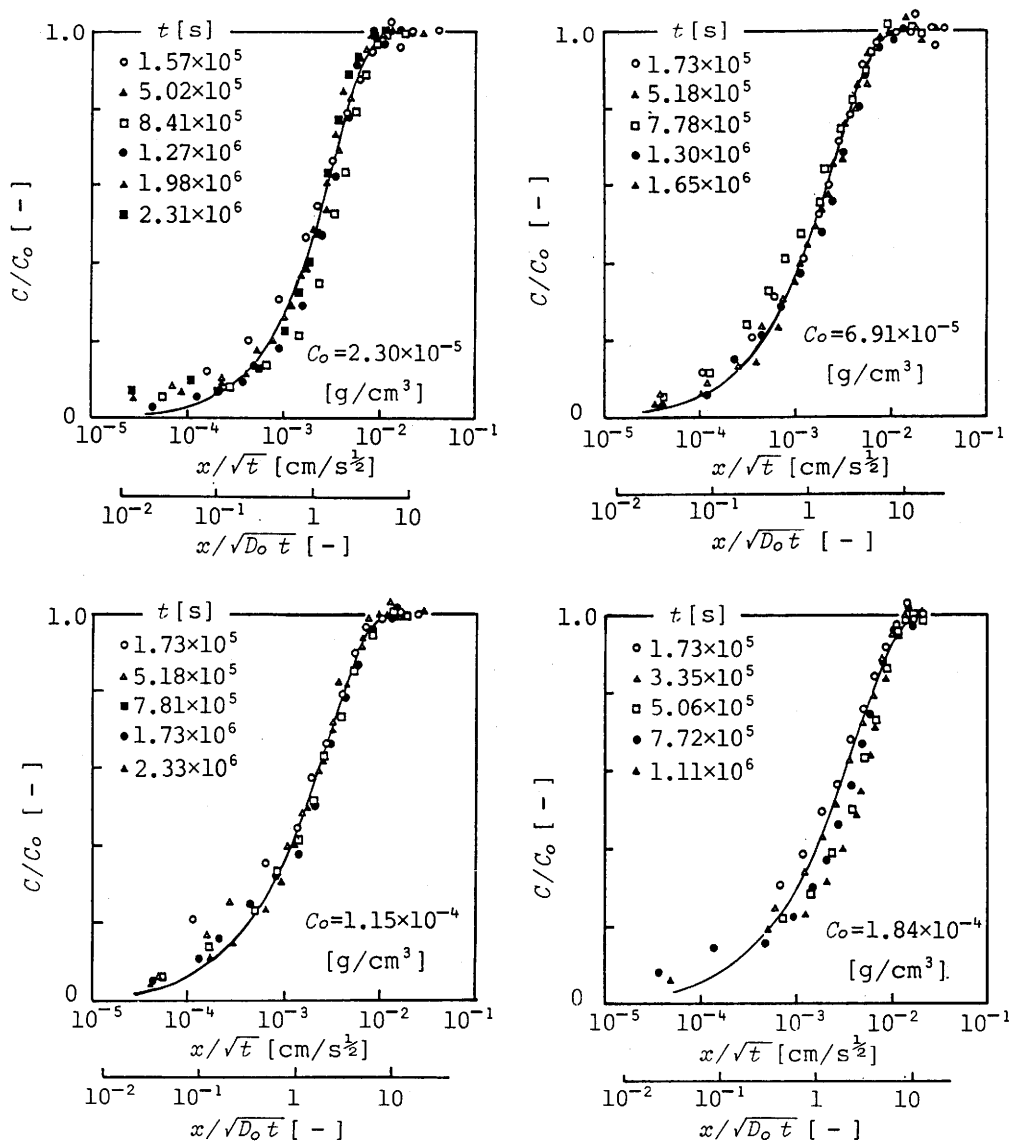


図8 計算曲線と実験値の比較

### 3.4 抽出量曲線の計算値と実験値の関係

半無限体において拡散係数が濃度依存性を有する場合も、収脱着曲線が $\sqrt{t}$ に比例することは既に知られている。前項で述べた濃度分布計算法で式(2)の係数 $a$ に種々の値を与えて濃度分布曲線を求め、さらに

$$Q = \int_0^\infty (C_0 - C) dx \quad (8)$$

の計算を行って、係数 $a$ と収脱着曲線のこう配 $Q/(C_0 \sqrt{D_0 t})$ の関係は図9の曲線となる。

この場合濃度依存性がない時のこう配の極限值は $2/\sqrt{\pi}$ である。他方において、実験濃度分布曲

線から式(8)によって得られた $Q \sim \sqrt{t}$ の関係を直線近似し、そのこう配を表1に示した。

実験結果により採用した $a = 9.04 \times 10^4 \text{ cm}^3/\text{g}$ を図9にあてはめて得られるこう配値は2.30であり、実験値は粗い近似が成り立つと考えられる。

#### 4. 結 論

任意の拡散質の固体中の拡散係数の濃度依存性を簡易的に求める1つの方法として研究を行い、拡散係数の濃度依存性を含む拡散方程式の数値解と比較した。それにより係数の値を決定して妥当性を検証することができた。拡散媒体としての寒天ゲルの適否の問題はなお残るが、拡散質濃度分布と拡散係数濃度依存性の比較的容易な測定が可能であることが確認された。

表1 抽出曲線のこう配

	$C_0 \times 10^4$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\frac{Q}{C_0 \sqrt{D_0 t}}$ [—]
実 験 値	1.38	4.40
	1.15	2.05
	0.92	3.33
	0.69	2.14
	0.46	1.77
	0.23	2.46
計 算 値		2.30

#### 参 考 文 献

- 1) Crank.J., J. Polym. Sci. : 11, 151 (1953)

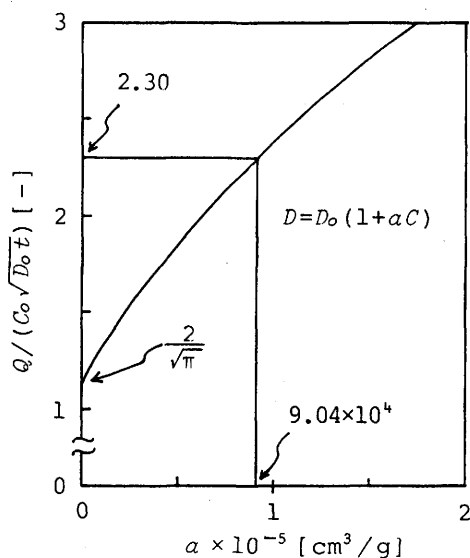


図9 計算抽出曲線のこう配

#### 使 用 記 号

$a$ : 濃度依存性係数	[cm <sup>3</sup> /g]
$C$ : 固相亜鉛濃度	[g/cm <sup>3</sup> ]
$D$ : 拡散係数	[cm <sup>2</sup> /s]
$K$ : モジュラス	[—]
$t$ : 時 間	[s]
$x$ : 試料表面よりの距離	[cm]
添 字	
$o$ : 基準値	